

# 可溶性聚酰亚胺电化学反应机理的研究

朱英 邢巍 赵晖 史桂珍 李悦生 丁孟贤

(中国科学院长春应用化学所 长春 130022)

杨辉 陆天虹\*

(南京师范大学化学系 南京 210097)

**摘要** 本文研究了三种可溶性聚酰亚胺(PI)在有机溶剂和水溶液中的电化学行为,发现 PI 在有机溶剂中的电化学行为明显不同于水溶液.利用红外光谱技术和半经验分子轨道计算方法,结合电化学测试的结果,确证了 PI 的电化学反应的机理.

**关键词** 聚酰亚胺,电化学反应,红外光谱,半经验分子轨道计算方法

PI 被认为是一类耐热性、绝缘性和化学稳定性优良的聚合物而被广泛应用于许多高科技领域中<sup>[1]</sup>.但在 1983 年,Haushalter 等<sup>[2]</sup>发现 PI 能进行电化学氧化还原反应.这一特性使 PI 在电沉积、金属防腐和材料开发等方面都有潜在的应用价值,因而引起了人们的广泛兴趣<sup>[3-5]</sup>.然而,不同研究组所报道的结果确是相当矛盾的.我们分析一个可能的原因是由于他们的研究工作中所用的是不溶性的 PI,这类 PI 不溶于任何溶剂.因此,必须把可溶性的聚酰亚胺先涂布到电极表面,然后通过热环化或化学环化的方法制得 PI 修饰电极<sup>[3-5]</sup>.由于环化方法不同,所得到的 PI 的电化学行为也会不同.为了避免这种影响,我们合成了三种可溶性的 PI,研究它们的电化学行为,并配合红外光谱的测试和半经验的分子轨道计算方法,确证了它们的电化学反应机理.

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂

三种可溶性 PI(样品 1,2 和 3)的最小重复单元的结构如图 1 所示.有关的合成和表征已在另文发表<sup>[6]</sup>.其它化学试剂均为分析纯级.

### 1.2 测试方法

电化学测试用 EG&G,PARC Co.生产的 MODEL-175 信号发生器,MODEL-173 恒电位仪,MODEL-3655 分析记录仪和三电极电解池进行.工作电极为玻碳电极或 PI 浇铸膜修饰的玻碳电极.修饰电极的制备方法是將一定量的  $0.5 \mu\text{mol/L}$  PI 的氯仿溶液滴在抛光好的玻碳

本文 1997-08-06 收到,1997-11-11 收到修改稿; 金属腐蚀和防护国家重点实验室资助项目

\* 通讯联系人

电极表面,待氯仿挥发后,即在玻碳电极表面形成一层 PI 浇铸膜. 对电极为铂片. 参考电极为饱和甘汞电极(文中所用 1 电位均相对于它而言). 循环伏安测量时,所用电解液为 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  的水溶液或 DMF 溶液. 实验在  $18 \pm 2$  下进行.

修饰在玻碳电极表面的 PI 浇铸膜 2 于还原前后的多次反射吸收红外光谱测试是在非现场情况下采用 BIO-RAD FTS-7 型红外仪进行.

### 1.3 半经验分子轨道计算方法

采用 ALCHEMY 结构设计软件在微机上建立 PI 单体模型化合物的空间构型. ALCHEMY 优化系统能对力场方程进行梯度优化,给定的分子势能为

$$E = E_{\text{str}} + E_{\text{ang}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{vdw}} + E_{\text{opp}}$$

其中,  $E_{\text{str}}$  为键伸缩能,  $E_{\text{ang}}$  为键角弯曲

能,  $E_{\text{tor}}$  为二面角扭曲能,  $E_{\text{vdw}}$  为范德华能,  $E_{\text{opp}}$  为平面外弯曲能. 优化程度用阈值判断. 当两次迭代间的能量差小于阈值或总梯度(能量次偏一阶导数和)下降低于阈值的平方时,可认为体系已达到较合理的构型. 然后,将此时的模型化合物作为半经验分子轨道计算程序 MOPAC 3.0 软件的输入数据,在 SUN-475 计算机工作站上运行,进而得到模型化合物的电荷分布.

## 2 结果与讨论

将三种 PI 分别溶在含 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  的 DMF 溶液中,用玻碳电极分别测量它们的循环伏安图(图 2). 从图可看到,对 PI 样品 1(图 2,曲线 a),只观察到一对氧化还原峰,其氧化还原式电位  $[E_p = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2]$  在 -1.35 V 处. 而对 PI 样品 2 和 3(图 2,曲线 b 和 c),则出现两对氧化还原峰. 第一对氧化还原峰的式电位在 -1.05 V 左右,第二对氧化还原峰的式电位在 -1.35 V 处.

PI 样品 1 的电化学行为与样品 2 和 3 不同的原因来自它们结构的不同,三种 PI 样品结构中电化学活性部位可能是羰基氧,在样品 1 结构中,桥键上的氧是单键氧,它不易发生氧化还原反应,只有酰胺基上的羰基氧较易发生氧化还原反应,因此,在循环伏安图中能观察到一对氧化还原峰. 而在样品 2 和 3 的结构中,桥键上和酰胺基上都有羰基氧,可能由于它们的氧化还原电位不同,因而能观察到两对氧化还原峰.

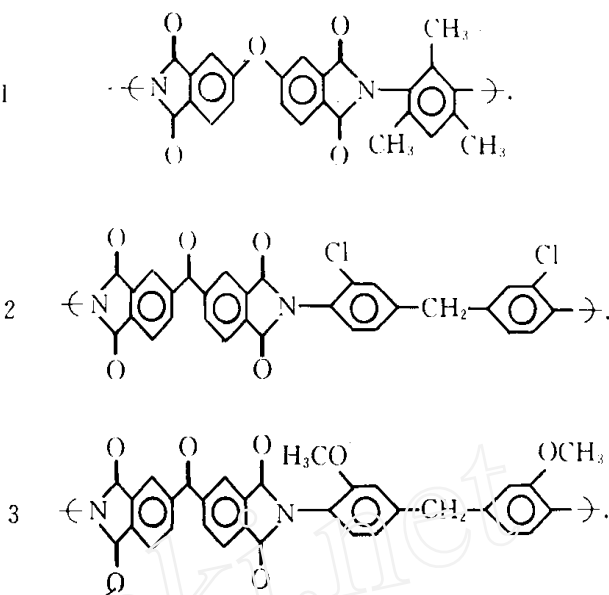


图 1 三种 PI 的最小重复单元的结构图

Fig. 1 The structure of the smallest repeated units of three polyimides

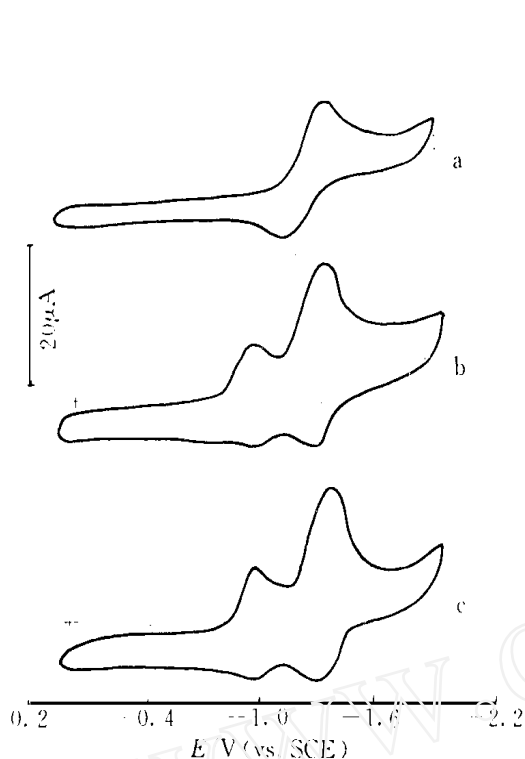


图2 在含有 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  的 DMF 溶液中 PI 样品 1(a), 2(b) 和 3(c) 的循环伏安图

Fig. 2 The cyclic voltammograms of the PI 1(a), 2(b) and 3(c) in the DMF solution containing 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$

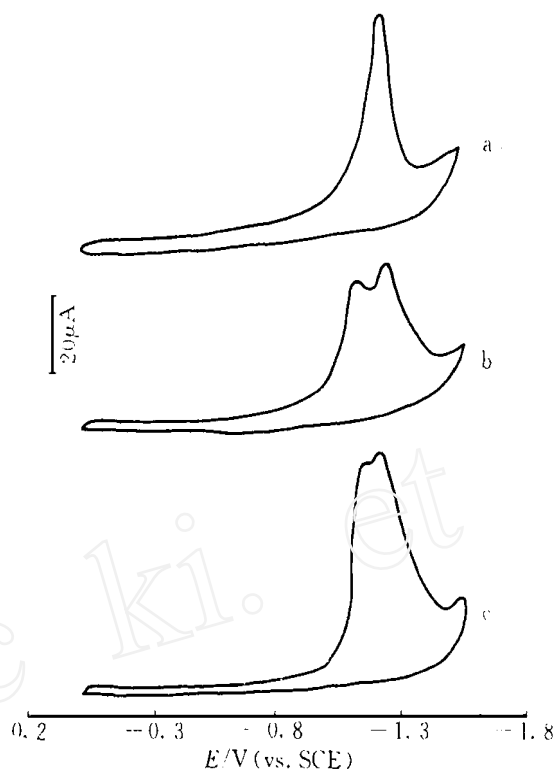


图3 PI 样品 1(a), 2(b) 和 3(c) 浇铸膜修饰的玻碳电极在 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  水溶液中的循环伏安图

Fig. 3 The cyclic voltammograms of the PI 1(a), 2(b) and 3(c) casted on the glassy carbon electrodes in the 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  aqueous solution

图3是三种PI浇铸膜修饰的玻碳电极在 0.1 mol/L  $\text{NaClO}_4$  水溶液中的循环伏安图。它们与上述在 DMF 溶液中的行为非常不同,即对样品 1(图3,曲线 a),只在第一次扫描中出现一个还原峰,而观察不到氧化峰,其后继续扫描则看不到任何峰,这可能是因为 PI 中的羰基氧还原后,直接与水中的  $\text{H}^+$  结合成  $\text{C}-\text{OH}$  形式的结构,这种结构在研究的电位区域中稳定性极高,不能再发生氧化还原反应,因而造成电化学反应的不可逆。样品 2 和 3 的循环伏安行为与样品 1 相似,只是在第一次电位扫描时,观察到两个还原峰(图3,曲线 b 和 c),其中之一可能起源于酰胺上羰基氧的还原,另一个峰则来自桥键上羰基氧的还原。

图4是 PI 样品 2 膜修饰电极在水溶液中还原前后的红外光谱图。如图,还原后很明显地看到于  $3445\text{ cm}^{-1}$  处出现强的  $-\text{OH}$  峰,表明 PI 的羰基氧还原后的确生成  $-\text{OH}$ ,由于  $-\text{OH}$  的电化学稳定性,PI 不能继续进行氧化反应。

为了进一步验证 PI 电化学反应的机理,我们用半经验分子轨道计算方法计算了 PI 中各

羰基氧上的电荷密度. 计算中, 为了模拟与聚合体比较相似的化学及静电环境, 我们将二酐部分的两端分别用对称的二胺基团封住, 并作为计算过程的模型化合物. 通过 MOPAC 3.0 软件, 分别计算出样品 1、2 和 3 模型化合物电活性中心(羰基氧)上的电荷分布. 对于酰胺上的羰基氧, 电荷分布基本相同 ( $-0.29$ ), 而桥键上羰基氧上的负电荷分布 ( $-0.25$ ) 明显少于酰胺上的羰基氧, 说明如果在羰基氧上发生电化学反应, 桥羰基氧比酰胺上的羰基氧活泼, 即首先在这个位置上得到电子. 由上述的计算和分子结构可知, 在样品 1 的循环伏安图(图 2, 曲线 a)中, 只观察到的一对氧化还原峰归属于酰胺上羰基氧的氧化还原, 由于桥键上是单键氧, 不能发生电化学反应. 而在样品 2 和 3 的循环伏安图(图 2, 曲线 b 和 c)中, 能观察到两对氧化还原峰. 后增加且电位较正的一对氧化还原峰归属于桥键上的羰基氧的氧化还原, 因为桥键上的羰基氧上的负电荷较少, 有可能易于还原. 同样, 在 PI 样品 2 和 3 浇铸膜修饰电极在水溶液中的循环伏安图(图 3, 曲线 b 和 c)中, 位于较正电位处的还原峰起源于桥键上羰基氧的还原, 而位于较负电位处的还原峰起源于酰胺上的羰基氧的还原.

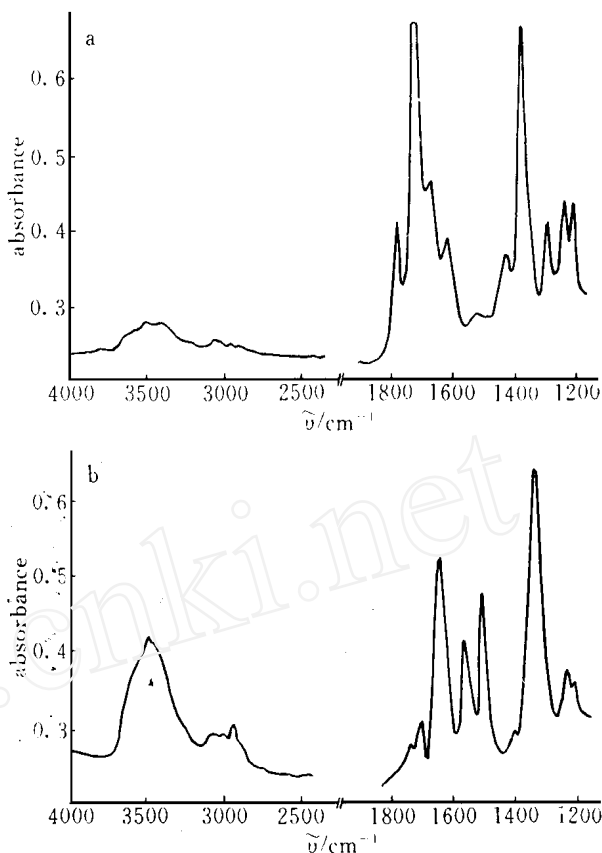


图 4 修饰在玻碳电极表面的 PI 样品 2 膜于还原前后的红外光谱

Fig. 4 The IR spectra of PI 2 film modified on the surface of the glassy carbon electrode before (a) and after (b) reduction

## Study of the Mechanisms of the Electrochemical Reactions of the Soluble Polyimides

Zhu Yin Xing Wei Zhao Hui Shi Guizheng Li Yuesheng Ding Mengxian

(Changchun Inst. of Appl. Chem.)

Yang Hui Lu Tianhong\*

(Dept. of Chem., Nanjing Normal Univ., Nanjing 210097)

**Abstract** For the first time, the electrochemical behaviors of the three soluble polyimides were studied in the organic and aqueous solutions. It was found that the electrochemical behaviors of PI in the organic solutions are significantly different from that in the aqueous solution. Using the IR spectroscopy and semi-empirical molecular orbital calculation and combining the results of the electrochemical measurements, the mechanisms of the electrochemical reactions of polyimides were demonstrated.

**Key words** Polyimide, Electrochemical reaction, IR spectrum, Semi-empirical molecular orbital calculation.

## References

- 1 Bogert T M, Renshaw R R. 4-amino- $\alpha$ -acid and some of its derivatives. J. Am. chem. Soc., 1908, 30: 1 135
- 2 Haushalter R C, Krause L J. Electroless metallization of organic polymers using the polymer as a redox reagent: reaction of polyimide with Zintl anions. Thin Solid Films, 1983, 102, 161
- 3 Mazur S, Lugg P S, Yanitzky C, Electrochemistry of aromatic polyimides. J. Electrochem. Soc., 1987, 134, 1 460
- 4 Viehbeck A, Goldberg M J, Kovac C A, Electrochemical properties of polyimides and related imide compounds. J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 1 460
- 5 Krause L J, Balesm J L, Electrochemistry of thermally cyclized polyimide films. J. Electrochem. Soc., 1988, 135: 1 137
- 6 Li Y, Ding M, Xu J, Structure, permeability and permselectivity relationship of polyetherimides from 1,4-bis(3,4-dicarboxy-phenoxy) benzene dianhydride. J. Macro. Sci. Pure Chem., 1997, A34: 461